

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-147346

(P2003-147346A)

(43)公開日 平成15年5月21日(2003.5.21)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|--------------------------|-------|------------------|-----------------|
| C 0 9 K 11/06 | 6 6 0 | C 0 9 K 11/06 | 6 6 0 5 F 0 4 1 |
| H 0 1 L 33/00 | | H 0 1 L 33/00 | C 5 F 0 7 3 |
| | | | L |
| H 0 1 S 5/00 | | H 0 1 S 5/00 | |
| 5/323 | 6 1 0 | 5/323 | 6 1 0 |
| | | 審査請求 未請求 請求項の数10 | OL (全 9 頁) |

(21)出願番号 特願2001-350723(P2001-350723)

(22)出願日 平成13年11月15日(2001.11.15)

(71)出願人 899000046

関西ティール・エル・オー株式会社

京都府京都市下京区中堂寺栗田町93番地

(72)発明者 長谷川 靖哉

大阪府豊中市柴原町3-2-22-102

(72)発明者 柳田 祥三

兵庫県川西市鶯台2-10-13

(72)発明者 和田 雄二

大阪府豊中市西緑丘2-2-6-643

(74)代理人 100095670

弁理士 小林 良平 (外1名)

最終頁に続く

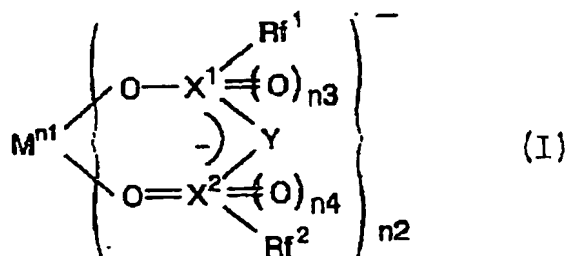
(54)【発明の名称】 希土類錯体を用いた光機能材料及び発光装置

(57)【要約】 (修正有)

を示す。)

【課題】 半導体発光装置とそれを覆う透明の波長変換メディアとの組み合わせにより、演色性の高い白色発光装置、及び任意色の発光装置を作製する。

【解決手段】 例えば下式(I)の構造を有し、中心イオンMがEuである第1錯体と、同様の構造式を有し中心イオンMがTbである第2錯体と一緒に透明プラスチック等の固体担体に混入させ、それらEu及びTbの励起帯である青色光を発する半導体発光装置と組み合わせる。



(式中、n1は2又は3、n2は2、3又は4、Rf¹及びRf²は水素原子を含まないC₁~C₂₂の脂肪族など。X¹及びX²は酸素を除くVIA族原子など、n3及びn4は0又は1、YはNなど

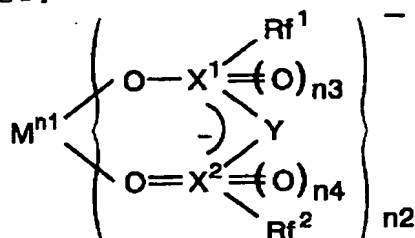
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがEuである第1錯体と、同様に一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTbである第2錯体とを一緒に含む透明固体担体から成る光機能材料。

一般式(I)

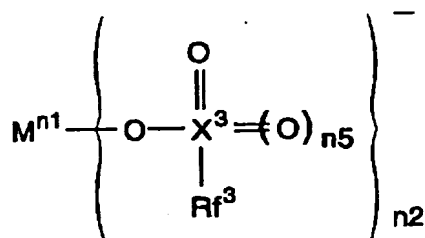
【化1】



(この式において、n1は2又は3を示す。n2は2、3又は4を示す。Rf¹及びRf²は、同一又は異なる、水素原子を含まないC₁～C₂₂の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。X¹及びX²は、同一又は異なるIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。n3及びn4は、0又は1を示す。Yは、C-Z' (Z'は重水素、ハロゲン原子又は水素原子を含まないC₁～C₂₂の脂肪族基を示す)、N、P、As、Sb又はBiを示す。但し、X¹が炭素原子のときn3は0であり、X²が炭素原子のときn4は0であり、X¹とX²とが同時に炭素原子の場合、Rf¹、Rf²の少なくとも一方は水素原子を含まない芳香族基である。)

一般式(II)

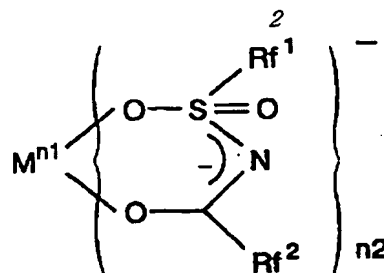
【化2】



(この式において、n1及びn2は前記の通りである。Rf³は、水素原子を含まないC₁～C₂₂の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。X³は、炭素を除くIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。n5は0又は1を示す。)

一般式(III)

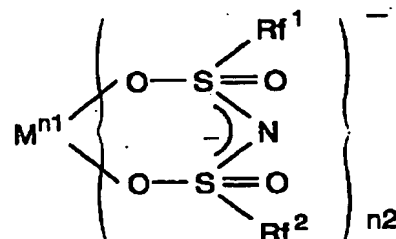
【化3】



(この式において、Rf¹、Rf²、n1及びn2は前記の通りである。)

10 一般式(IV)

【化4】

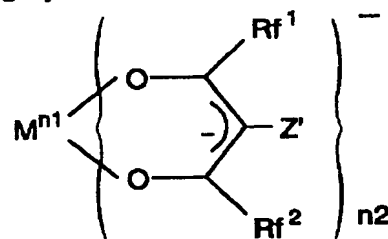


(この式において、Rf¹、Rf²、n1及びn2は前記の通りである。)

20

一般式(V)

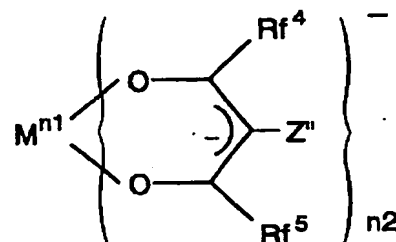
【化5】



30 (この式において、Rf¹、Rf²、n1、n2及びZ'は前記の通りである。)

一般式(VI)

【化6】



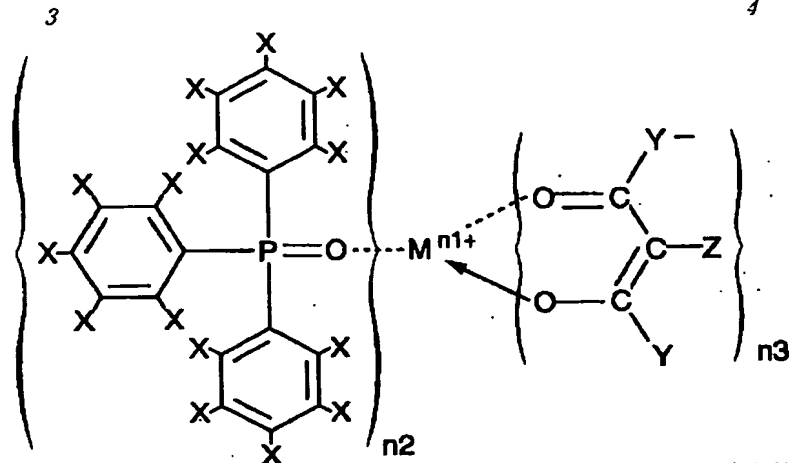
(この式において、n1及びn2は前記の通りである。Z'は水素原子又はZ' (Z'は前記の通り)を示す。Rf⁴及びRf⁵は、同一又は異なる、水素原子を含まないC₁～C₂₂の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。)

一般式(VII)

【化7】

40

(3)



(この式において、 n_1 は2または3を示す。 n_2 は1または2を示す。 n_3 は1、2、3または4を示す。Xは同一または異なる、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。Yは同一または異なる、 $C_1 \sim C_{20}$ の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。Zは水素原子または重水素原子を示す。)

【請求項2】 請求項1記載の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがEuである第1錯体を含む透明固定担体と、同じく請求項1記載の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTbである第2錯体を含む透明固体担体とを積層した光機能材料。

【請求項3】 更に、上記透明固定担体が、一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTmである第3錯体をも含む請求項1に記載の光機能材料。

【請求項4】 請求項1記載の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがEuである第1錯体を含む透明固定担体と、同じく請求項1記載の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTbである第2錯体を含む透明固体担体と、同じく請求項1記載の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTmである第3錯体を含む透明固体担体とを積層した光機能材料。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の光機能材料と、上記各中心イオンの励起波長帯に対応する励起光を発する発光ダイオード又は半導体レーザとを組み合わせたことを特徴とする発光装置。

【請求項6】 上記励起光が、上記各中心イオンのf-f遷移に対応する波長を有することを特徴とする請求項5に記載の発光装置。

【請求項7】 第1錯体の発光と、第2錯体の発光と、上記励起光源の発光とを合わせた光が白色となるように、又は、第1錯体の発光と第2錯体の発光と第3錯体の発光とを合わせた光が白色となるように、透明固体担体中の第1錯体の濃度と第2錯体の濃度、又は、第1錯

体の濃度と第2錯体の濃度と第3錯体の濃度、或いは、各透明固定担体層の厚さが調整されていることを特徴とする請求項5又は6に記載の発光装置。

【請求項8】 上記発光ダイオード又は半導体レーザが一般式 $In_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$)で表される発光層を有することを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の発光装置。

【請求項9】 上記透明固体担体が透明樹脂であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の発光装置。

【請求項10】 上記透明固体担体が、上記錯体を担持した平均粒径がナノサイズの(ホストゲスト)複合体を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、希土類錯体から成る有機蛍光体を含む波長変換物質から成る光機能材料と、該有機蛍光体を励起する発光ダイオード又は半導体レーザとを組み合わせた発光装置に関する。本発明に係る発光装置は、演色性の高い白色光源、或いは任意色を発光することのできる発光装置として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】発光ダイオード(LED)の特徴の一つは、単色性が高い(すなわち、スペクトルピークの半値幅が狭い)ことである。この特徴を利用して、赤(R)緑(G)青(B)色からなるLED発光体を平面上に縦横に配列実装したフルカラー表示装置は既に広く用いられている。この場合、RGB各色の強度比により表示色を任意に制御している。

【0003】しかし、表示装置としてではなく、照明装置としてみた場合、LEDには未だ多くの問題が残されている。上記のように、RGBのLED発光体を配列した装置を使用し、RGB各色の強度比を適宜に設定することにより白色光を得ることもできるが、照明装置としてみた場合、従来の照明装置である白熱電球や蛍光灯と比較すると、(1)細かく見ると3原色の混在が視認される、(2)RGB

(4)

5

各色を独立に制御しなければならない、(3)装置が大がかりになる、(4)「演色性」が悪い、等の問題がある。

【0004】ここで「演色性」とは、光源で物体を照明したときに物体がどのような色に見えるかという、その光源の性質のことをいう。照明装置における演色性の重要性に鑑み、CIE (Commission Internationale de l'Éclairage、国際照明委員会) は1964年に演色性評価方法を定めた。これによると、評価対象光源の色温度によって選ぶことのできる基準光源のシリーズを定め、その基準光源と評価対象光源とで規定の試験色を照明したときの色ずれから演色評価数Raが定められるようになっている。演色評価数Raは0～100の値をとり、100のときに評価対象光源は色の見え方において基準光源と一致する。基準光源としては、色温度5000K以下は完全放射体を、5000Kを超えるときは星光の分光分布の計算値（合成星光という）を用いる。試験色としては、一般用として、所定の分光反射率を有する8色が選ばれており、これにより計算される演色評価数は平均演色評価数と呼ばれる。その他に、特殊目的用として7色が選ばれており、その中には、日本人の肌色が含まれている。これにより計算される演色評価数は特殊演色評価数と呼ばれる。更に詳しくは、「照明工学」（社団法人電気学会編、オーム社刊、p. 36から）を参照されたい。

【0005】演色性評価の際に完全放射体の光を基準とするのは、自然光（太陽光）が完全放射体の光に近いからである。完全放射体の発する光には、各波長の光が連続的に含まれる。対象物の色合いは、対象物の波長毎の光反射率（分光反射率）により決定されるので、照明光（発光体）の分光分布において各波長の光が連続的に含まれ、かつ、その強度分布が完全放射体のそれに近いものであれば、対象物の色の見え方は自然光下でのそれに近いものとなる。しかし、RGBで構成したLED白色発光体は、たとえ各色の強度比を調節することにより総体として白色光を発光させたとしても、その分光分布は連続的ではなく、R（赤）、G（緑）、B（青）の3波長の箇所のみ狭い幅のピークを持つ不連続なものである。この不連続性ゆえ、RGB-LED発光体は照明装置として十分な演色性を持つことができない。

【0006】単一のLEDを用いた白色照明用光源としては、現在、窒化ガリウム系青色LEDをYAG蛍光体で覆った（或いは塗布した）ものが考案されている（特開平5-152609公報参照）。これは、窒化ガリウム系青色LEDのInGaN活性層からの青色光（波長460nm）を用いてYAG蛍光体を光励起し、その蛍光体からの蛍光である黄色発光とLEDからの青色との混色により白色光を得るというものである。

【0007】図1に、YAG蛍光体を塗布した窒化ガリウム系青色LEDからなる白色LED（相関色温度：6500K）のスペクトルと、標準光D65（相関色温度：6504K）のスペクトルを示す。ここで標準光D65とは、色温度6504Kの星

6

光を代表する演色評価用標準光であり、自然星光分光分布の実測値の統計処理によってCIEにより定められたものである。白色LEDのスペクトル分布は、演色評価用標準光D65と比較して、紫色～青紫領域、青緑～緑色領域及び赤色領域のスペクトル分布が低くなっている。図2に白色LEDの演色評価数を示しているが、スペクトル分布に対応して、青紫、緑及び赤色の特殊演色評価数が劣っていることがわかる。従って、応用する分野によって必要とされるスペクトル成分を何らかの形で補強し、対象物の演色性を高める必要がある。

【0008】一方、従来技術の青色とYAG蛍光体による白色LED技術においても、YAG蛍光体の塗布量を増やして蛍光体からの発光コンポーネント（発光分量）を変化させることで色温度を制御することができる（図5参照）。しかし、現状良く用いられている、色温度が6500K付近から、蛍光体からの発光コンポーネントを増加させて色温度を低くする上で、以下の二つの問題点が存在する。

(1) YAG蛍光体の蛍光効率は20%程度であるため、YAG蛍光体からの発光コンポーネントを強くすればするほど白色LEDとしての発光効率は低下してしまう。

(2) YAG蛍光体は黄色の成分が強く赤い色成分が弱いいため、黄色みが強く赤色の演色性が悪い不自然な白色になってしまう。

【0009】一例として、医療応用分野に関して述べる。2000年9月11日、京都府立与謝の海病院において、白色LED照明装置を用いた世界で初めての外科手術（慢性腎不全患者に対する内シャント造設術）を行い、成功した。この照明装置は、YAG蛍光体を塗布した窒化ガリウム系青色LEDからなる白色LEDチップをアレイ状に並べて発光体パネルとし、これをプラスチックゴーグルに実装して作製したものである。この手術は、バッテリー駆動下で充分の照度を得て行われたもので、外科医が装着可能なハンディーな照明機器として白色LEDの有用性を実証したものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし上記手術の際、白色LEDの演色性について、例えば動脈（鮮明な赤色）と静脈の血管（黒っぽい赤色）が見分けにくいということが指摘された。このことは、用いられた白色LEDの赤色領域での演色性に問題があるためであり、597～640nmの赤みがかかったオレンジ色や640～780nmの赤色領域のスペクトルを強くすることで解決することができると考えられる。

【0011】赤色領域のスペクトルを強くする手段としては、AlGaInP系LED或いはAlGaAs系LEDを白色LEDチップの中に平面上に縦横に分布させることがまず考えられる。しかし、発光スペクトルを放射面内で均等に混ぜ合わせるためには、チップの実装をできるだけ密に均等に分布させたり、LED発光体パネル表面に拡散板を実装し

(5)

7

たりする必要が生じる。しかも、白色LED (YAG蛍光体塗布-窒化ガリウム系青色LED) と赤色LED (AlGaInP系LED 或いはAlGaAs系LED) の強度を独立に制御しなくてはならない。

【0012】上記問題を生じることなく赤色領域のスペクトルを強くする最も簡単な方法は、現状の白色LEDに赤色領域にて発光する蛍光体を塗布することである。しかし、広く一般に使用される照明装置を対象とする場合、その赤色蛍光体としては高効率でしかも安定性が高いことが必須の要件となる。しかも、加工性が高い点や、人体に対して有毒な成分を含んでおらず、投棄されても地球環境を汚染するような物質を含んでいない点も重要な要件である。

【0013】赤色領域の蛍光体として、例えばロードミン等の有機分子材料を用いれば高い発光効率を得られるが、光照射により容易に分解・退光が生じるため実用に適さない。ZnCdS:Ag系及びY₂O₂S:Eu³⁺系蛍光体はテレビのブラウン管赤色蛍光体 (電子線励起) として用いられており、紫外域のLED光源 (360~380nm) で比較的高い赤色変換が得られる。しかしながら、青色励起では十分な変換効率を得られないため、現在用いられている白色LED (YAG蛍光体塗布-窒化ガリウム系青色LED) と組み合わせることはできない。現状の紫外LEDの発光効率が青色LEDと比較して格段に低い点を考えると、これも実用的な組み合わせとはならない。しかも、これら蛍光体は真空に封じ切られていたブラウン管内でのみ長期安定性が得られるのであって、大気中の環境では吸湿が生じ、光化学反応が加速され、蛍光体の劣化が発生するという問題が生じる。これを解決するための封止技術は未だ開発されていない。さらに、ZnCdS:Ag系はCdを含んでおり、環境への影響が危惧される。

【0014】このようなことを考えると、現状の白色LEDと組み合わせ可能な赤色蛍光体に関しては、これまで開発されてきた蛍光体は種々の問題をかかえている。

【0015】従来、無機酸化物や無機硫化物等の物質中にEu (ユーロピウム)、Tb (テルビウム) やTm (ツリウム) 等の希土類金属を添加することで種々の蛍光材料が開発されてきた。しかし、従来、量子物理学のエネルギーギャップ理論より、「希土類金属は有機媒体の中では発光しにくい」とされ、実際、近年までプラスチック系などの有機媒体中での希土類金属の発光効率は非常に低かった。

【0016】これに対し、本件発明者の一部はエネルギーギャップ理論の再検討から始めることにより、1995年に世界で初めて、有機媒体中で発光可能なネオジム等の希土類金属の一群の錯体の設計に成功した (長谷川靖哉, 「有機媒体中で光らないネオジウムをどのように光らせるか?」, 化学と工業, 第53巻 (2000) 第2号, pp. 126-130)。これらの一部については特許出願も行った (PCT/JP98/00970=W098/40388公報、特願平10-238973=特開2

8

000-63682公報、特願平11-62298=特開2000-256251公報)。

【0017】これら錯体は、350℃という高温においても安定であり光劣化が生じにくく、有機化合物は熱や光照射によって劣化が生じやすいという従来の常識を覆すものである。また、プラスチックやポリマーという樹脂系のホスト材料との親和性も高く、容易な加工性と相まって次世代の光素子となることが期待されている。

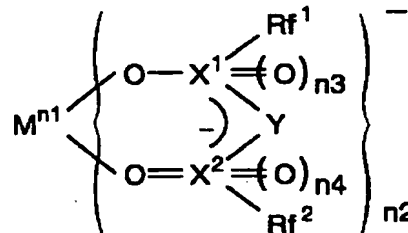
【0018】本発明は、まずは、これら錯体中の特にその目的に適した物質を選択して利用することにより、演色性の高い白色発光装置を実現したものである。また、本発明は単なる白色発光装置に止まらず、任意色の光を発光する装置とすることも可能である。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために成された本発明に係る光機能性材料は、下記一般式 (I)~(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがEu (ユーロピウム) である第1錯体と、同様に一般式 (I)~(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTb (テルビウム) である第2錯体とを含む透明固体担体から成ることを特徴とする。

一般式 (I)

【化8】



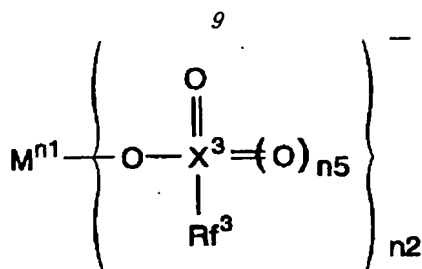
(この式において、n1は2又は3を示す。n2は2、3又は4を示す。Rf¹及びRf²は、同一又は異なる、水素原子を含まないC₁~C₂₂の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。X¹及びX²は、同一又は異なるIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。n3及びn4は、0又は1を示す。Yは、C-2' (2'は重水素、ハロゲン原子又は水素原子を含まないC₁~C₂₂の脂肪族基を示す)、N、P、As、Sb又はBiを示す。但し、X¹が炭素原子のときn3は0であり、X²が炭素原子のときn4は0であり、X¹とX²とが同時に炭素原子の場合、Rf¹、Rf²の少なくとも一方は水素原子を含まない芳香族基である。)

一般式 (II)

【化9】

50

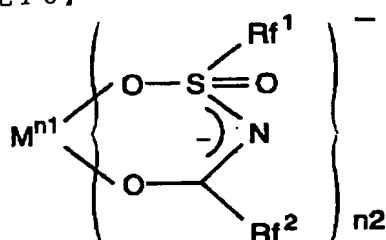
(6)



(この式において、 $n1$ 及び $n2$ は前記の通りである。 Rf^3 は、水素原子を含まない $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。 X^3 は、炭素を除くIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。 $n5$ は0又は1を示す。)

一般式(III)

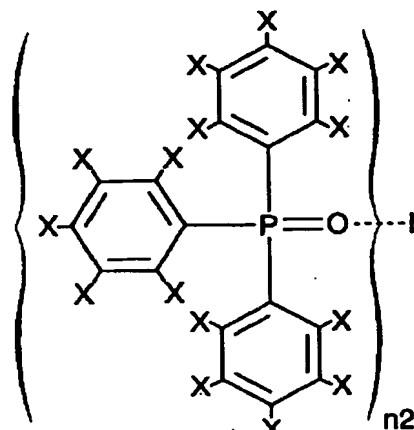
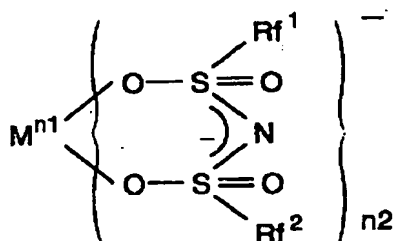
【化10】



(この式において、 Rf^1 、 Rf^2 、 $n1$ 及び $n2$ は前記の通りである。)

一般式(IV)

【化11】

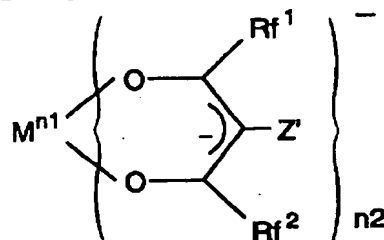


(この式において、 $n1$ は2または3を示す。 $n2$ は1または2を示す。 $n3$ は1、2、3または4を示す。 X は同一または異なる、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプ

(この式において、 Rf^1 、 Rf^2 、 $n1$ 及び $n2$ は前記の通りである。)

一般式(V)

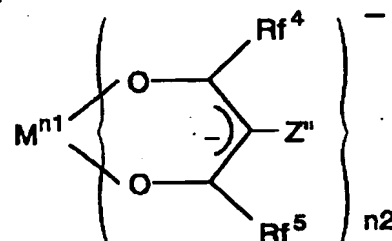
【化12】



(この式において、 Rf^1 、 Rf^2 、 $n1$ 、 $n2$ 及び Z' は前記の通りである。)

一般式(VI)

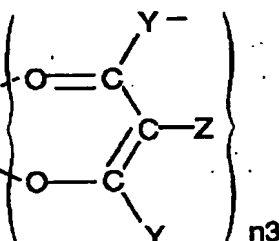
【化13】



(この式において、 $n1$ 及び $n2$ は前記の通りである。 Z'' は、水素原子又は Z' (Z' は前記に同じ)を示す。 Rf^4 及び Rf^5 は、同一又は異なる、水素原子を含まない $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。)

一般式(VII)

【化14】



ト基を示す。 Y は同一または異なる、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。 Z は水素原子または重水素原子を示す。)

【0020】なお、これら第1錯体及び第2錯体に加

(7)

11

え、同様の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTm(ツリウム)である第3錯体を加えてもよい。この第3錯体を加えた場合、励起光源としては近紫外域の光源を使用して、第1～第3錯体を同時に発光させる。

【0021】一般式(I)～(VI)の水素原子を含まないC₁～C₂₂の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基、水素原子を含まないヘテロ環基、及びX¹、X²、X³の具体例は、特開2000-63682公報の[0031]～[0037]に記載されているので、そちらを参照されたい。また、上記錯体の合成法についても、同公報の[0047]～[0067]に記載されている。

【0022】なお、これらの希土類錯体の中では、Rf¹、Rf²がC₁又はC₂程度までのものが後述の透明固体担体であるプラスチックやポリマーとの親和性の点で良好であり、その中でも特にCF₃又はCF₂CF₃が安定なポリマーを生成する。

【0023】一般式(VII)で表される錯体についても、その詳細は特願2001-272547の[0012]～[0021]に、合成法は[0024]～[0027]に記載されている。

【0024】

【発明の実施の形態】Euはランタノイドに属する原子番号63の元素であり、その3価イオンEu³⁺は、配位子の設計を適切に行うことにより、f-f遷移の励起エネルギーを波長394、420、465nm付近(いずれも青色)に、放射エネルギーを波長600～700nm付近(赤色光)にすることができる。このうち、波長394nmにおける励起は特に発光効率が高い。

【0025】また、Tbも同じくランタノイドに属する原子番号65の元素であり、その3価イオンTb³⁺はf-f遷移の励起エネルギーが波長300～380nm付近(いずれも青色)にあり、特に380nmにおける励起が最も発光効率が高い。また、それによる発光は488nm、543nm、581nm、618nm、652nm等で、このうち543nm(緑色光)の発光強度比が飛び抜けて強い。

【0026】Tmも同じくランタノイドに属する原子番号69の元素であり、その3価イオンTm³⁺の励起波長は400nm以下であり、f-f遷移では362nmに励起波長を有する。Tmの発光は、波長453nm(青色光)において最も強い。

【0027】なお、本明細書において特定の波長の値(例えば「394nm」)を挙げたとき、その値の前後にはその物理的性質又は測定技術に応じた幅が存在することは当然である。例えば、その波長が希土類錯体の励起光の波長を指す場合、その幅は物理化学的には配位子の種類によらず前後1nm以下の狭いものであるが、測定技術等を考慮すると数nm程度の幅を含むものとなる。また、蛍光発光の波長に関しては、物理化学的に多数の準位間遷移の放出を含む場合があるため、その幅は10nm以上に及ぶ場合がある。

【0028】図3に示すように、中心イオンをEuとする

12

上記錯体(第1錯体)の赤色発光の色度図上の色座標は約(0.666, 0.333)であり、中心イオンをTbとする錯体(第2錯体)の色座標は約(0.313, 0.631)である。そして、それらの励起青色光の色座標は約(0.147, 0.064)である。色度図上においてこれら3点はほぼ3原色RGBの頂点に位置しているため、第1錯体と第2錯体を適宜比率で透明固定担体(ポリマー、ガラス等)に混入し、それらと、励起光源である青色発光ダイオード又は半導体レーザとを組み合わせることにより、演色性の高い、任意の色温度の白色光はもとより、任意の色の光を発する発光装置を実現することができる。

【0029】また、Tmを中心イオンとする第3錯体を透明固定担体に含有させた場合には、近紫外域発光のLED又は半導体レーザと組み合わせることにより、錯体のみでRGBの発光を行うことができ、同様に、任意の色温度の白色、或いは任意の色の発光を行う発光装置を実現することができる。

【0030】図4に、440nmの青色で発光するInGa_N-LEDに上記第1錯体及び第2錯体をポリマープラスチック中に適宜比率で混入させた試料をかぶせて発光体を形成したときのスペクトルを示す。各層からのRGB発光が混合され、少しピンクかかった白色に近いパステル調の色調が実現している。

【0031】なお、2種又は3種の錯体を一緒に透明固定担体に混入するのではなく、これらを別個の透明固定担体にそれぞれ混入し、全透明固定担体を積層して、励起光源の前に置くことにより発光装置を構成してもよい。この場合、各層(各透明固定担体)中における錯体の濃度或いは各層の厚さを適宜調整することにより、発光色を任意に設定することができる。

【0032】上記各錯体濃度あるいは各層の厚さを調節することで任意の色温度の白色、例えば色温度6500K(昼光色)、5000K(昼白色)、4200K(白色)、3500K(温白色)、3000K(電球色)の白色光源(蛍光灯光源では例えば、バルック(松下電器産業株式会社の登録商標)のcool[勉強部屋用]、natural[和室や書斎用]、warm[リビングやダイニング用])として実現されている)がLEDでも実現されることになる。用いる錯体の蛍光効率は40%～70%と高いため、低い色温度の白色光でも従来技術よりも高い発光効率を実現できる点が大きなポイントである。

【0033】いずれの場合においても、各中心イオン(Eu及びTb)を選択的に励起することのできる増感色素をそれぞれの透明固定担体に同時に含有させ、それにより発光色を制御するようにしてもよい。

【0034】錯体の固定担体への混入方法としては、上記のように直接固定担体に混入する方法の他、これら錯体を予め、平均粒径がナノサイズのホストゲスト複合体に担持させた後、透明固定担体に混入させるという方法でもよい。なお、希土類錯体を担持させたナノサイズ

(8)

13

・ホストゲスト複合体の種類及び製造方法については、特開2000-256251公報に詳細に記載されている。

【0035】本発明に係る光機能材料と組み合わせて白色又は任意色発光装置とするための励起光源としては、一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) で表される窒化物発光層を有する発光ダイオード或いは半導体レーザが望ましい。この発光層を有する半導体LED又は半導体レーザは、その成分変数 x を制御することにより、青色～紫外域の任意の波長の光を放出させることができるが、希土類錯体としてEu錯体を用いた場合には、その波長394、420、465nm付近の励起光を発生するための成分変数 x は0.1～0.5程度となる。また、Tb錯体を用いた場合には、その波長360～380nm付近の励起光を発生するための成分変数 x は0～0.1程度となる。

【発明の効果】

【0036】本発明に係る発光装置は、3個の別個の色光源を並置したものではないため、細かく見ても各色が別個に見えることがなく全く均質な白色光源となる。また、撮影時等に干渉縞の問題が生じることがない。更

14

に、RGB各色の強度は各錯体の濃度や層厚さ等により固定されているため、経時変化が殆どなく、長期的に安定した白色光源が得られる。しかも、発光装置は光源とその前面に配置した透明固定担体のみであるため、装置自体を非常にコンパクトにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 YAG蛍光体を塗布した窒化ガリウム系青色LEDからなる白色LED（相関色温度：6500K）のスペクトルと、標準光D65（相関色温度：6504K）のスペクトルのグラフ。

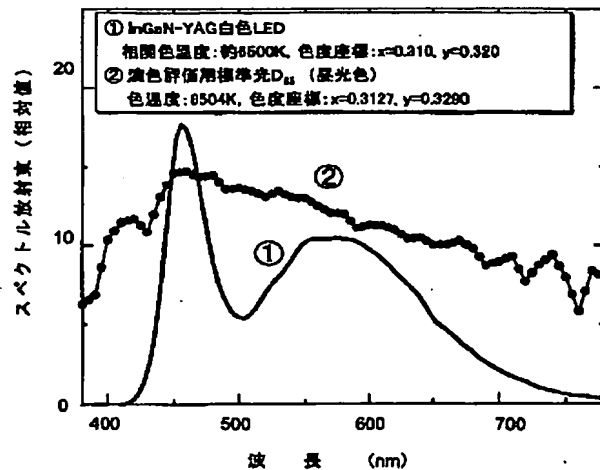
【図2】 白色LED及びその他の白色光源の演色評価数の表。

【図3】 色度図。

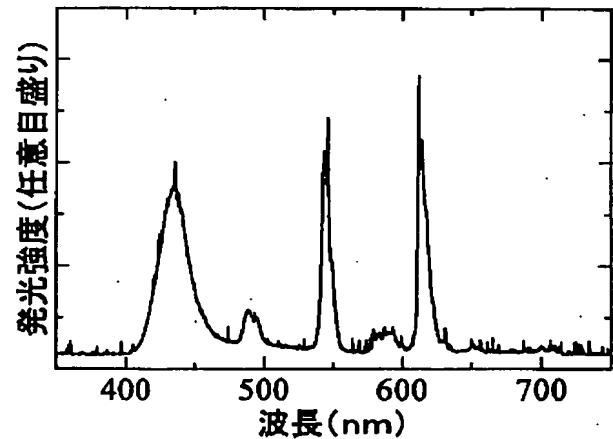
【図4】 InGaN-LED光源に、第1錯体及び第2錯体をポリマープラスチック中に適宜比率で混入させた試料をかぶせて発光体を形成したときのスペクトル図。

【図5】 InGaN系青色LED+YAG系蛍光体方式の白色LEDがカバーする色度座標と相関色温度のグラフ。

【図1】



【図4】

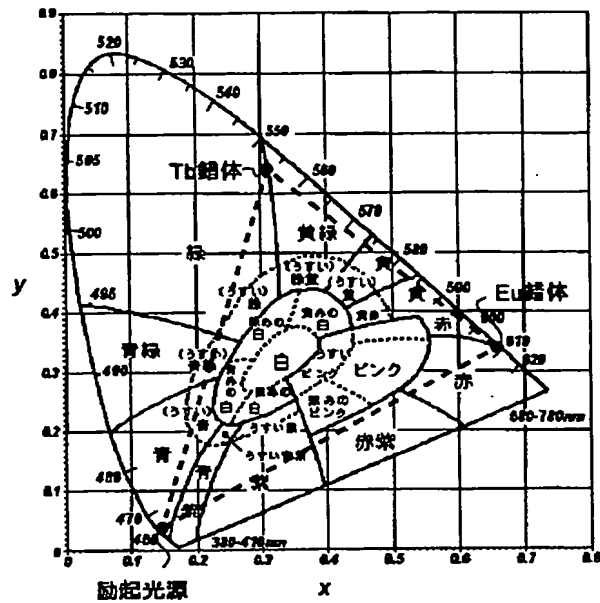


【図2】

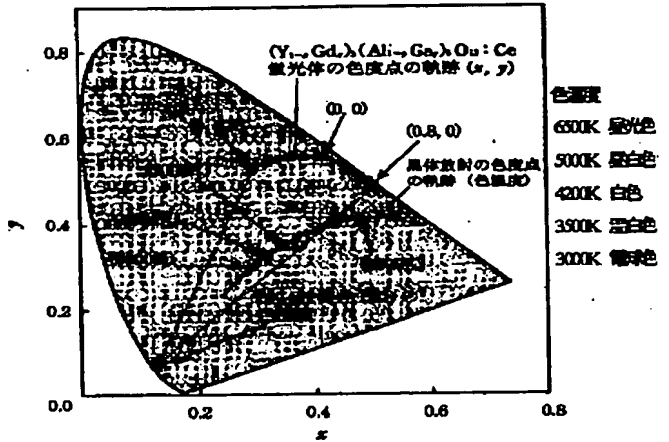
| ランプ種類 | 色 度 | | 基 準 源 | 平 均 演 色 評 価 数 R_a | 特 殊 演 色 評 価 数 | | | | | | | 効 率 [lm/W] |
|----------------------|-------|-------|-------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-------------------|---------------|
| | x | y | | | 赤 R_{R_1} | 黄 R_{R_2} | 緑 R_{G_1} | 青 R_{B_1} | 肌色 R_{R_3} | 木の葉 R_{R_4} | 日本人肌 R_{R_5} | |
| 昼光色 D | 0.309 | 0.339 | D6500 | 77 | 52 | 63 | 66 | 78 | 73 | 96 | 58 | 73 |
| 白 色 W | 0.360 | 0.366 | P4500 | 69 | 75 | 58 | 51 | 61 | 65 | 96 | 50 | 85 |
| 天然白色 WIDL | 0.361 | 0.363 | P4500 | 87 | 54 | 73 | 83 | 78 | 86 | 94 | 86 | 66 |
| 色評価用純正色 W-EEL-50K | 0.347 | 0.361 | P6000 | 98 | 90 | 96 | 96 | 96 | 98 | 98 | 97 | 55 |
| InGaN-YAG系 白色 LED | 0.310 | 0.320 | D6500 | 87 | 51 | 87 | 73 | 62 | 82 | 88 | 68 | 20 |

(9)

【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 島田 順一
京都府京都市山科区小山中の川町31-3

(72)発明者 川上 養一
滋賀県草津市下笠町665-6

(72)発明者 藤田 茂夫
京都府京都市伏見区桃山町島津47-35

Fターム(参考) 5F041 AA10 AA42 CA34 CA40 CB36
EE25 FF11
5F073 BA09 CA07 HA10

【公開番号】特開 2003-147346

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【ST公報種別】A5

【公開日】2003年(2003)5月21日

【出願番号】特願2001-350723

【発行日】2005年(2005)3月17日

【部門区分】第3部門第3区分

【国際特許分類第7版】

C09K 11/06

H01L 33/00

H01S 5/00

H01S 5/323

【F I】

C09K 11/06 660

H01L 33/00 C

H01L 33/00 L

H01S 5/00

H01S 5/323 610

【手続補正書】

【提出日】2004年(2004)4月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

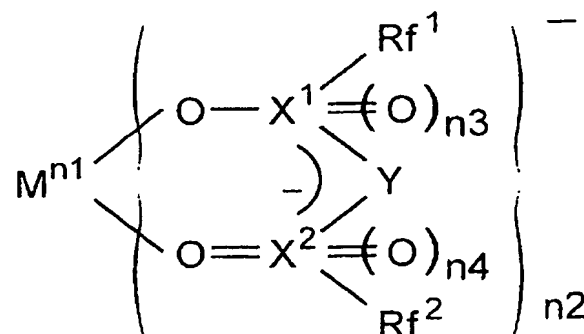
【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがEuである第1錯体と、同様に一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTbである第2錯体とを一緒に含む透明固定担体から成る光機能材料。

一般式(I)

【化1】



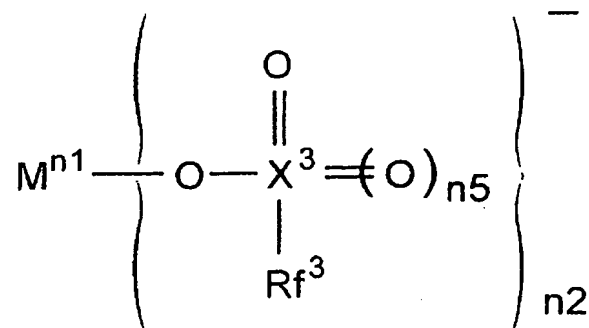
(この式において、n1は2又は3を示す。n2は2、3又は4を示す。Rf¹及びRf²は、同一又は異なる、水素原子を含まないC₁～C₂₂の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。X¹及びX²は、同一又は異なるIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。n3及びn4は、0又は1を示す。Yは、C-Z' (Z'は重水素、ハロゲン原子又は水素原子を含まないC₁～C₂₂の脂肪族基を示す)、N、P、As、Sb又はBiを示す。但し、¹が炭素原子のときn3は0であり、X²が炭素原子のときn4

(2)

は0であり、 X^1 と X^2 とが同時に炭素原子の場合、 Rf^1 、 Rf^2 の少なくとも一方は水素原子を含まない芳香族基である。)

一般式(II)

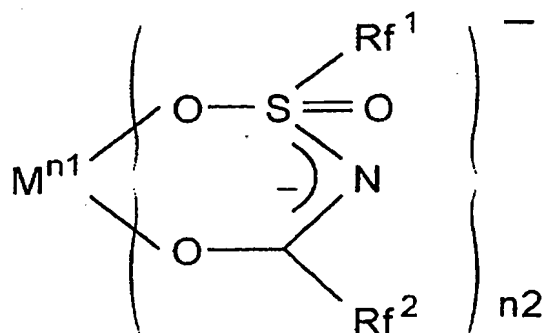
【化2】



(この式において、 $n1$ 及び $n2$ は前記の通りである。 Rf^3 は、水素原子を含まない $C_1 \sim C_{22}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。 X^3 は、炭素を除くIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。 $n5$ は0又は1を示す。)

一般式(III)

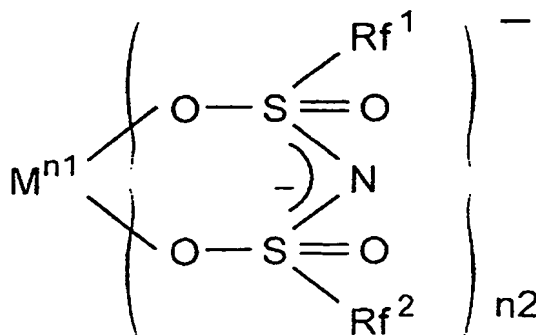
【化3】



(この式において、 Rf^1 、 Rf^2 、 $n1$ 及び $n2$ は前記の通りである。)

一般式(IV)

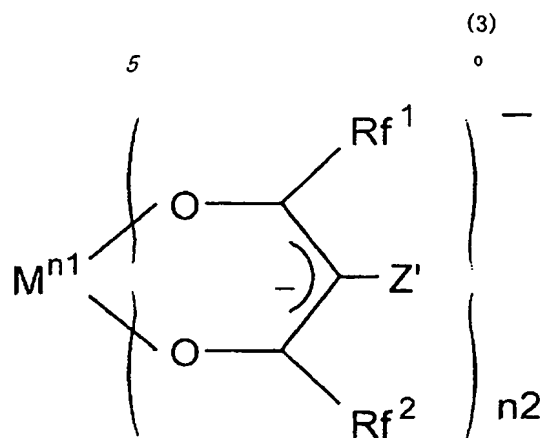
【化4】



(この式において、 Rf^1 、 Rf^2 、 $n1$ 及び $n2$ は前記の通りである。)

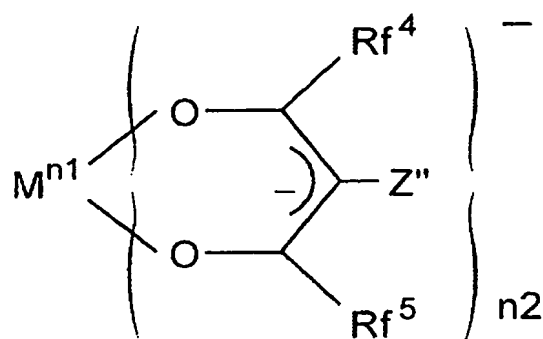
一般式(V)

【化5】



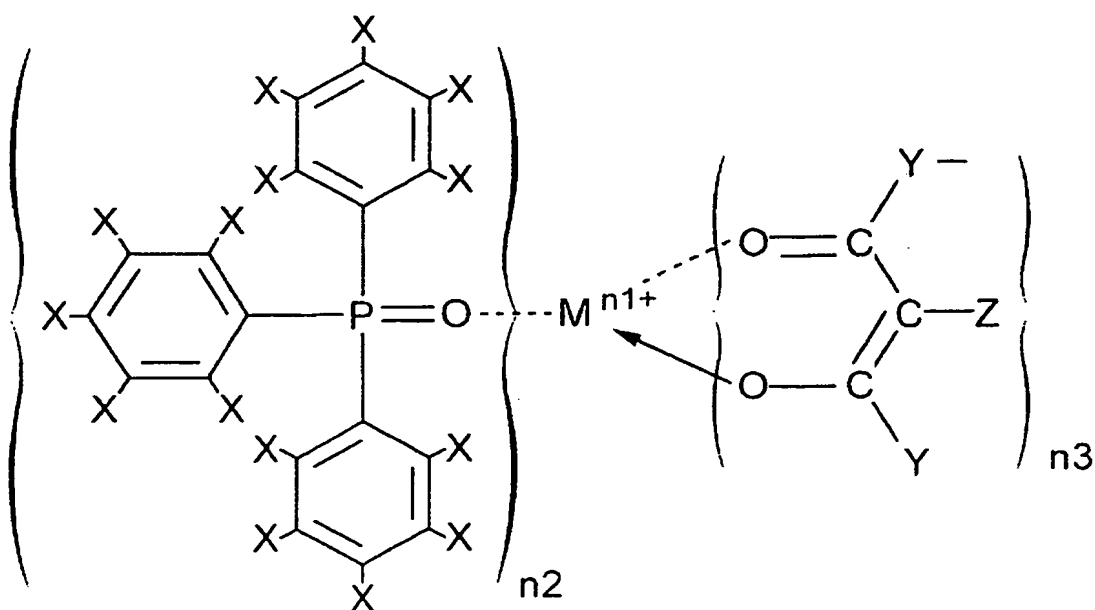
(この式において、Rf¹、Rf²、n₁、n₂及びZ' は前記の通りである。)
一般式(VI)

【化6】



(この式において、n₁及びn₂は前記の通りである。Z'' は水素原子又はZ' (Z' は前記の通り) を示す。Rf⁴及びRf⁵は、同一又は異なる芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。)
一般式(VII)

【化7】



(4)

(この式において、n1は2または3を示す。n2は1または2を示す。n3は1、2、3または4を示す。Xは同一または異なる、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。Yは同一または異なる、 $C_1 \sim C_{20}$ の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。Zは水素原子または重水素原子を示す。)

【請求項2】

請求項1記載の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがEuである第1錯体を含む透明固定担体と、同じく請求項1記載の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTbである第2錯体を含む透明固定担体とを積層した光機能材料。

【請求項3】

更に、上記透明固定担体が、一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTmである第3錯体をも含む請求項1に記載の光機能材料。

【請求項4】

請求項1記載の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがEuである第1錯体を含む透明固定担体と、同じく請求項1記載の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTbである第2錯体を含む透明固定担体と、同じく請求項1記載の一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTmである第3錯体を含む透明固定担体とを積層した光機能材料。

【請求項5】

励起光源として近紫外域の光源を使用することを特徴とする請求項3又は4に記載の光機能材料。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の光機能材料と、上記各中心イオンの励起波長帯に対応する励起光を発する発光ダイオード又は半導体レーザとを組み合わせたことを特徴とする発光装置。

【請求項7】

上記励起光が、上記各中心イオンのf-f遷移に対応する波長を有することを特徴とする請求項6に記載の発光装置。

【請求項8】

第1錯体の発光と、第2錯体の発光と、上記励起光源の発光とを合わせた光が白色となるように、又は、第1錯体の発光と第2錯体の発光と第3錯体の発光とを合わせた光が白色となるように、透明固定担体中の第1錯体の濃度と第2錯体の濃度、又は、第1錯体の濃度と第2錯体の濃度と第3錯体の濃度、或いは、各透明固定担体層の厚さが調整されていることを特徴とする請求項6又は7に記載の発光装置。

【請求項9】

上記発光ダイオード又は半導体レーザが一般式 $In_xGa_{1-x}N$ ($0 < x < 1$) で表される発光層を有することを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の発光装置。

【請求項10】

上記透明固定担体が透明樹脂であることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の発光装置。

【請求項11】

上記透明固定担体上記各中心イオンを選択的に励起することのできる増感色素を含むことを特徴とする請求項6～10のいずれかに記載の発光装置。

【請求項12】

上記透明固定担体が、上記錯体を担持した平均粒径がナノサイズの(ホスト-ゲスト)複合体を含むことを特徴とする請求項6～11のいずれかに記載の発光装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

(5)

【補正方法】変更

9

0

10

【補正の内容】

【0007】

図1に、YAG蛍光体を塗布した窒化ガリウム系青色LEDからなる白色LED（相関色温度：6500K）のスペクトルと、標準光D65（相関色温度：6504K）のスペクトルを示す。ここで標準光D65とは、色温度6504Kの昼光を代表する演色評価用標準光であり、自然昼光分光分布の実測値の統計処理によってCIEにより定められたものである。白色LEDのスペクトル分布は、演色評価用標準光D65と比較して、紫色～青紫領域、青緑～緑色領域及び赤色領域のスペクトル分布が低くなっている。図2に白色LEDの演色評価数を示しているが、スペクトル分布に対応して、青紫、緑及び赤色の特殊演色評価数が劣っていることがわかる。従って、応用する分野によって必要とされるスペクトル成分を何らかの形で補強し、対象物の演色性を高める必要がある。【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

一方、従来技術の青色LEDとYAG蛍光体による白色LED技術においても、YAG蛍光体の塗布量を増やして蛍光体からの発光コンポーネント（発光分量）を変化させることで色温度を制御することができる（図5参照）。しかし、現状良く用いられている、色温度が6500K付近から、蛍光体からの発光コンポーネントを増加させて色温度を低くする上で、以下の二つの問題点が存在する。

(1) YAG蛍光体の蛍光効率20%程度であるため、YAG蛍光体からの発光コンポーネントを強くすればするほど白色LEDとしての発光効率は低下してしまう。

(2) YAG蛍光体は黄色の成分が強く赤い色成分が弱いので、黄色みが強く赤色の演色性が悪い不自然な白色になってしまう。【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

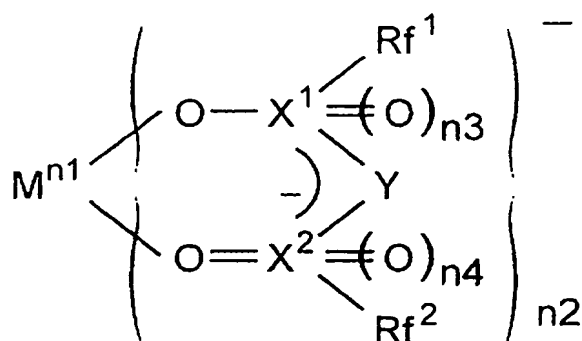
【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために成された本発明に係る光機能性材料は、下記一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがEu（ユーロピウム）である第1錯体と、同様に一般式(I)～(VII)のいずれかの構造式を有し中心イオンMがTb（テルビウム）である第2錯体とを含む透明固定担体から成ることを特徴とする。

一般式(I)

【化8】

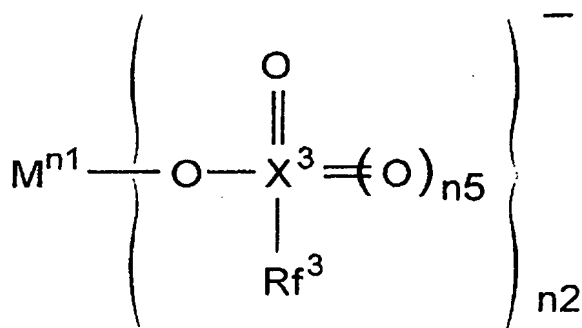
(6)



(この式において、 $n1$ は2又は3を示す。 $n2$ は2、3又は4を示す。 Rf^1 及び Rf^2 は、同一又は異なる、水素原子を含まない $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。 X^1 及び X^2 は、同一又は異なるIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。 $n3$ 及び $n4$ は、0又は1を示す。 Y は、 $\text{C}-Z'$ (Z' は重水素、ハロゲン原子又は水素原子を含まない $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ の脂肪族基を示す)、N、P、As、Sb又はBiを示す。但し、 X^1 が炭素原子のとき $n3$ は0であり、 X^2 が炭素原子のとき $n4$ は0であり、 X^1 と X^2 とが同時に炭素原子の場合、 Rf^1 、 Rf^2 の少なくとも一方は水素原子を含まない芳香族基である。)

一般式(II)

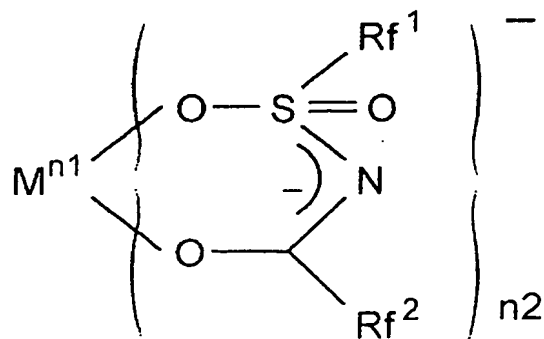
【化9】



(この式において、 $n1$ 及び $n2$ は前記の通りである。 Rf^3 は、水素原子を含まない $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。 X^3 は、炭素を除くIVA族原子、窒素を除くVA族原子、酸素を除くVIA族原子のいずれかを示す。 $n5$ は0又は1を示す。)

一般式(III)

【化10】



(この式において、 Rf^1 、 Rf^2 、 $n1$ 及び $n2$ は前記の通りである。)

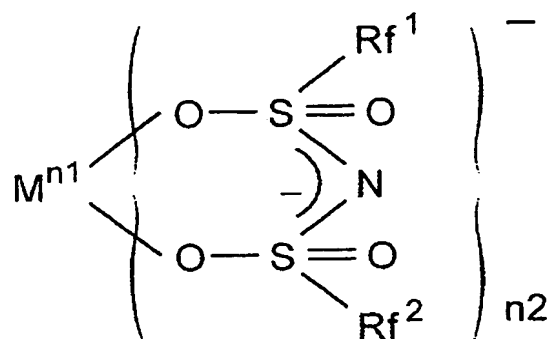
一般式(IV)
【化11】

13

(7)

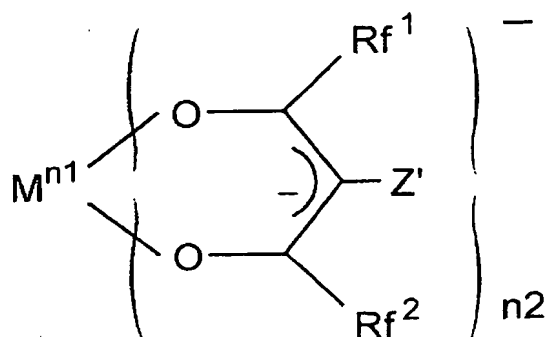
o

14



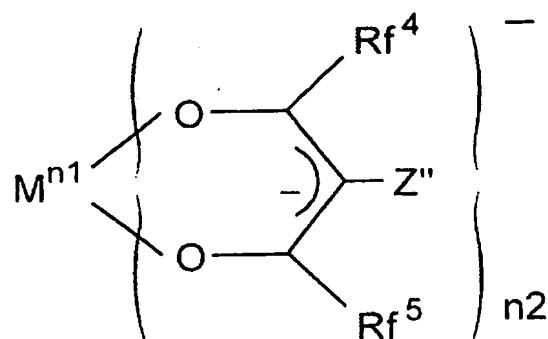
(この式において、Rf¹、Rf²、n₁及びn₂は前記の通りである。)

一般式(V)
【化12】



(この式において、Rf¹、Rf²、n₁、n₂及びZ'は前記の通りである。)

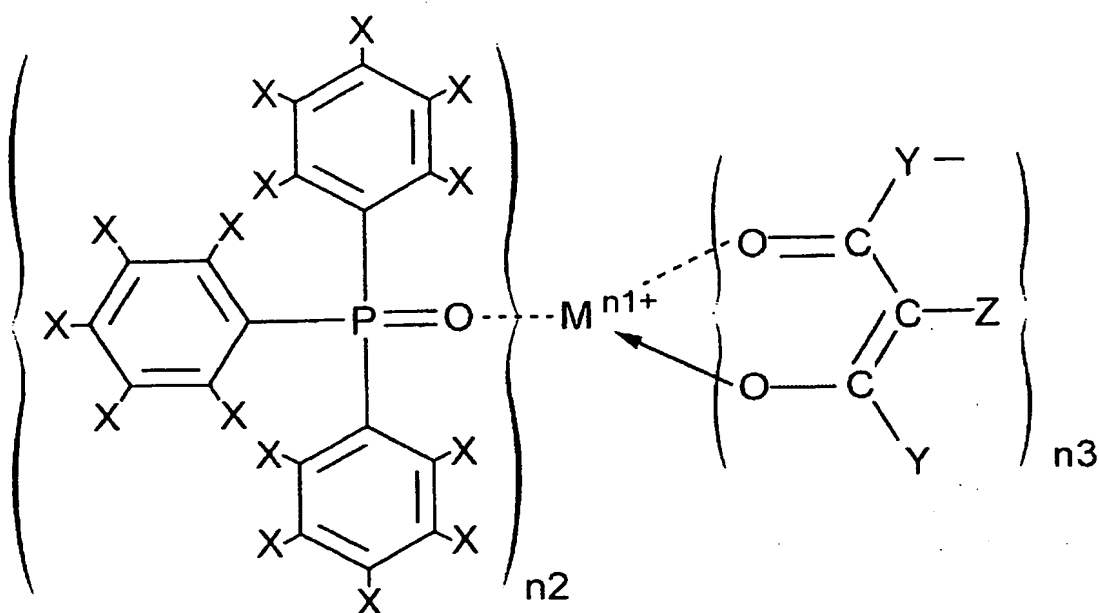
一般式(VI)
【化13】



(この式において、n₁及びn₂は前記の通りである。Z'は、水素原子又はZ' (Z'は前記に同じ)を示す。Rf⁴及びRf⁵は、同一の芳香族基又は水素原子を含まないヘテロ環基を示す。)

一般式(VII)
【化14】

(8)



(この式において、 n_1 は2または3を示す。 n_2 は1または2を示す。 n_3 は1、2、3または4を示す。 X は同一または異なる、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。 Y は同一または異なる、 $C_1 \sim C_{20}$ の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。 Z は水素原子または重水素原子を示す。)【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

なお、これらの希土類錯体の中では、 Rf_1 、 Rf_2 が C_1 又は C_2 程度までのものが後述の透明固定担体であるプラスチックやポリマーとの親和性の点で良好であり、中でも特に CF_3 又は CF_2CF_3 が安定なポリマーを生成する。